

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



|  |   |   |   |
|--|---|---|---|
| (51) 国際特許分類6<br>C08G 18/80, C09D 175/04, G02B 1/10,<br>G03F 7/00   |   | A1  | (11) 国際公開番号<br>WO00/01752<br><br>(43) 国際公開日<br>2000年1月13日(13.01.00) |
| (21) 国際出願番号<br>PCT/JP99/03332  | (22) 国際出願日<br>1999年6月23日(23.06.99)  | (74) 代理人<br>鎌尾宏紀, 外(KANAO, Hiroki et al.)<br>〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号<br>ばんだいビル むつみ国際特許事務所 Tokyo, (JP) |   |
| (30) 優先権データ<br>特願平10/188380  | 1998年7月3日(03.07.98)   | JP  | (81) 指定国<br>CN, JP, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT)                   |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>クラリアントインターナショナルリミテッド<br>(CLARIANT INTERNATIONAL LTD.)(CH/CH)<br>CH-4132 スイス連邦、ムッテンツ1、<br>ロートハウスシュトラーゼ61 Muttenz, (CH) | (72) 発明者 ; および<br>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)<br>カン ウエンビン(KANG, Wen-Bing)[CN/JP]<br>木村 健(KIMURA, Ken)[JP/JP]<br>松尾祥子(MATSUO, Shoko)[JP/JP]<br>西脇良典(NISHIWAKI, Yoshinori)[JP/JP]<br>田中初幸(TANAKA, Hatsuyuki)[JP/JP]<br>〒437-1496 静岡県小笠郡大東町千浜3810<br>クラリアントジャパン株式会社内 Sizuoka, (JP) | (74) 添付公開書類<br>国際調査報告書  |   |

(54)Title: COMPOSITION FOR LIGHT ABSORPTION FILM FORMATION CONTAINING BLOCKED ISOCYANATE COMPOUND AND ANTIREFLECTION FILM FORMED THEREFROM

(54)発明の名称 ブロックイソシアネート化合物含有光吸收膜形成組成物およびこれにより形成された反射防止膜

(57) Abstract

A composition for light absorption film formation which comprises: a film-forming composition comprising an organic solvent and a light-absorbing polymer or light-absorbing substance dissolved therein; and a crosslinking agent having blocked isocyanate groups. Since the isocyanate groups of the crosslinking agent have been blocked, the composition containing the crosslinking agent has excellent storage stability. When the composition is applied to a substrate and then baked, crosslinking proceeds to give an antireflection film, which does not intermix with a resist film to be formed thereon by coating and is free from diffusion of a photo-generated acid thereinto from the resist layer. As a result, a resist image free from footing or scum can be formed.

(57)要約

光吸收性ポリマーまたは光吸收性物質が有機溶剤に溶解されている膜形成組成物に、ブロックイソシアネート基をもつ架橋剤が添加、含有された光吸收膜形成組成物。前記架橋剤は、イソシアネート基がブロックされているため、この架橋剤を含有する光吸收膜形成組成物は保存安定性に優れています。また基板に塗布された後ベークされると架橋が進行し、その上に塗布、形成されるレジスト膜とのインターミキシング、レジスト層からの光発生酸の拡散浸透のない反射防止膜を形成することができます。結果としてフッティングやスカムのないレジスト画像を形成することができます。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

|                 |            |                   |               |
|-----------------|------------|-------------------|---------------|
| AE アラブ首長国連邦     | DM ドミニカ    | KZ カザフスタン         | RU ロシア        |
| AL アルバニア        | EE エストニア   | LC セントルシア         | SD スーダン       |
| AM アルメニア        | ES スペイン    | LI リヒテンシュタイン      | SE スウェーデン     |
| AT オーストリア       | FI フィンランド  | LK スリ・ランカ         | SG シンガポール     |
| AU オーストラリア      | FR フランス    | LR リベリア           | SI スロヴェニア     |
| AZ アゼルバイジャン     | GA ガボン     | LS レソト            | SK スロバキア      |
| BA ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB 英国      | LT リトアニア          | SL シエラ・レオネ    |
| BB バルバドス        | GD グレナダ    | LU ルクセンブルグ        | SN セネガル       |
| BE ベルギー         | GE グルジア    | LV ラトヴィア          | SZ スワジランド     |
| BF ブルガリア・ファソ    | GH ガーナ     | MA モロッコ           | TD チャード       |
| BG ブルガリア        | GM ガンビア    | MC モナコ            | TG チュニジー      |
| BJ ベナン          | GN ギニア     | MD モルドバ           | TJ タジキスタン     |
| BR ブラジル         | GW ギニア・ビサオ | MG マダガスカル         | TZ タンザニア      |
| BY ベラルーシ        | GR ギリシャ    | MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TM トルクメニスタン   |
| CA カナダ          | HR クロアチア   | 共和国               | TR トルコ        |
| CF 中央アフリカ       | HU ハンガリー   | ML マリ             | TT トリニダッド・トバゴ |
| CG コンゴー         | ID インドネシア  | MN モンゴル           | UA ウクライナ      |
| CH スイス          | IE アイルランド  | MR モーリタニア         | UG ウガンダ       |
| CI コートジボアール     | IL イスラエル   | MW マラウイ           | US 米国         |
| CM カメルーン        | IN インド     | MX メキシコ           | UZ ウズベキスタン    |
| CN 中国           | IS アイスランド  | NE ニジェール          | VN ヴィエトナム     |
| CR コスタ・リカ       | IT イタリア    | NL オランダ           | YU ユーゴスラビア    |
| CU キューバ         | JP 日本      | NO ノルウェー          | ZA 南アフリカ共和国   |
| CY キプロス         | KE ケニア     | NZ ニュージーランド       | ZW ジンバブエ      |
| CZ チェコ          | KG キルギスタン  | PL ポーランド          |               |
| DE ドイツ          | KP 北朝鮮     | PT ポルトガル          |               |
| DK デンマーク        | KR 韓国      | RO ルーマニア          |               |

## 明細書

プロックイソシアネート化合物含有光吸收膜形成組成物およびこれにより形成された反射防止膜

5

## 技術分野

本発明は、新規光吸收膜形成組成物およびこれにより形成された反射防止膜等の光吸收膜に関する。更に詳しくは、本発明は、フォトリソグラフィー法によって集積回路素子などの超微細素子を製造する際に、基板からの露光用放射線の反射を有効に防止する反射防止膜の形成に特に適した光吸收膜形成組成物およびこれにより形成された反射防止膜等の光吸收膜に関する。

## 背景技術

集積回路素子の製造分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィープロセスにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、サブミクロンオーダーでの微細加工を可能にする技術開発が進められている。このリソグラフィープロセスにおいては、レジストを基板上に塗布し、マスクパターンを露光装置によって転写し、適当な現像溶液を用いて現像することによって、所望のレジストパターンを得ている。しかしながら、用いられる基板には反射率の高いものが多く、特に基板上に段差のあるものを使った場合、レジスト層を通過した露光光が基板によってレジスト層へ反射され、これにより、反射ノッチング、スタンディングウェーブ（定在波）あるいはレジストパターンの寸法ばらつきなどがもたらされるという問題があった。

この問題を解決するために、種々の方法が検討されている。例えば、

その一つとして、フォトレジスト中に露光用の光の波長領域に吸収を持つ色素を分散あるいは溶解する方法（米国特許第4, 882, 260号明細書）があり、また他の方法として、基板上に反射防止膜を形成し、基板にまで達した露光光を反射防止膜により吸収する方法がある。この反射防止膜による方法としては、無機化合物膜を真空蒸着、CVD法などにより基板上に形成する方法（C. Nol scher等, Proc. SIPE, 1086, p. 242 (1989)、K. Bather等, Thin Solid Films, 200, p. 93 (1991)、G. Czech等, Microelectronic Engineering, 21, p. 51 (1993)）、色素を溶解あるいは分散した有機ポリマー溶液を基板に塗布する方法、更に、ポリマーに化学的に発色団を結合させた重合体染料あるいはポリマー自体が光吸収性を有するものを用いて反射防止膜を形成する方法等が知られている。これら光吸収性のポリマーを用いる方法および光吸収性ポリマー材料については、例えば、特開平6-75378号公報、特開平6-118656号公報、WO第9412912号公報、米国特許第4, 910, 122号明細書、米国特許第5, 057, 399号明細書などに記載されている。

ところで、上記有機反射防止膜を形成する際、反射防止膜を塗布する装置としてフォトレジストを塗布する装置が共用される場合が往々にしてあり、また廃液管理などの問題からも、反射防止膜組成物で用いられる溶剤とフォトレジスト組成物で用いられる溶剤が同じものであることが望まれる。しかし、反射防止膜とフォトレジスト膜と同じ溶剤を用いて塗布形成する場合には、反射防止膜上にレジストを塗布する際に反射防止膜とレジスト膜とのインターミキシングが起こりやすい。これを防ぐためには、反射防止膜に熱架橋性機能を導入する必要があるが、用いられる架橋材の種類によっては、レジスト膜が反射防止膜材料の影響

をうけ、フッティングやスカムの発生、レジスト画像の歪みなどを起こし、所望の解像度、所望の形状のレジスト画像を形成することができない場合がある。特に、レジスト材料として、KrFエキシマレーザーなどの露光波長で使用される化学増幅型レジストが用いられる場合には、  
5 このレジストが反射防止膜の性質、特に酸性度の影響を受け易いことから、反射防止膜の改善が要望されていた。更に、場合によっては、レジストと反射防止膜との界面付近では、反射防止膜自体の性質、例えば酸性度によって、レジストのパターン形状が変わること、即ち、アルカリ性の反射防止膜の場合、レジストパターンにすそ引きが見られ、酸性の反射防止膜の場合、レジストに食い込みが見られることがあり、レジストパターンに影響の少ない反射防止膜の開発が要望されていた。  
10  
15

本発明の目的は、反射防止効果が高く、レジスト塗布時のインターミキシングがなく、かつ、レジストのパターン形状への悪影響のない塗布組成物および適切な酸性度をもつ反射防止膜を用いてのレジストパターン形成方法を提供することにある。

### 発明の開示

本発明者らは、銳意検討を行ったところ、反射防止膜形成組成物に架橋剤として2以上のブロックイソシアネート基を有する化合物を含有せしめることにより、従来の欠点のない反射防止膜を形成することができるを見いだして本発明をなしたものである。  
20

すなわち、本発明は、少なくとも光吸収性材料および2以上のブロックイソシアネート基を有する化合物を含有する光吸収膜形成組成物に関する。

25 また、本発明は、この光吸収膜形成組成物を用いて形成された光吸収膜並びに反射防止膜に関する。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の光吸収膜形成組成物では、2以上の中イソシアネート基を有する化合物が用いられるが、この化合物は架橋剤として機能するものである。この2以上の中イソシアネート基を有する化合物としては、下記(1)～(3)の化合物が、特に好ましいものとして挙げられる。

(1) 下記一般式(I)で示される、ビスイソシアネート基をアルコール類、フェノール類またはオキシム化合物でブロックした化合物。

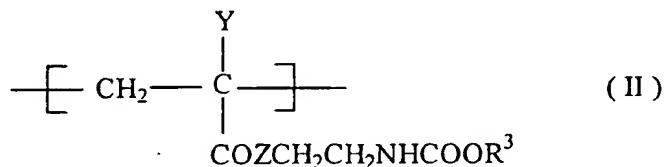


10

(式中、Xは、炭素数1～30の直鎖または分岐アルキレン基、炭素数3～30の二価の脂環族炭化水素基または炭素数4～30の二価の芳香族環基を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数4～30の芳香族環基またはイミノ基を有する炭素数3～20の有機基を表す。)

15

(2) 下記一般式(II)で示される、アルコール類、フェノール類またはオキシム化合物でブロックされたイソシアネート基を側鎖に有する繰り返し単位を含む重合体。



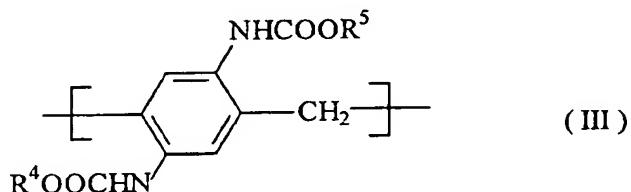
20

(式中、Yは、水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはハロゲン原子を表し、Zは、酸素原子またはNHを表し、R<sup>3</sup>は、炭素数1～20

のアルキル基、炭素数4～30の芳香族環基またはイミノ基を有する炭素数3～20の有機基を表す。)

(3) 下記一般式(III)で表される、イソシアネート基がアルコール類、フェノール類またはオキシム化合物でブロックされたフェニルイソシアネートとホルムアルデヒドの縮重合物。

5



(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数4～30の芳香族環基またはイミノ基を有する炭素数3～20の有機基を表す。)

なお、上記一般式(I)～(III)において、芳香族環基は、ヘテロ芳香族環基を含むものである。

以下、上記一般式(I)～(III)で表される化合物について更に具体的に説明する。

15 まず、一般式(I)で表わされるブロックビスイソシアネート化合物は、該当するビスイソシアネート化合物を所望のブロック剤と反応させることにより製造することができる。ビスイソシアネート化合物としては、具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ビスイソシアネートメチルシクロヘキサン、ビスイソシアネートメチルベンゼン、ビスイソシアネートメチルエチルベンゼン、エチレンジイソシアネートなどのビスイソシアネート化合物を挙げることができる。

20

また、ブロック剤として用いられるアルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ベンジルアルコール、フェニルセロソルブ、フルフリルアルコール、シクロヘキサノール、ナフチルアルコール、アントラセンメタノール、4-ニトロベンジルアルコールなどが、フェノール類としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、p-エチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、チモール、p-ニトロフェノール、p-クロロフェノールのような置換フェノール、ナフトールなどが、オキシム化合物としては、例えばホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、2-ブタノンオキシム、アセトフェノンオキシム、メチルエチルケトオキシム、2, 3-ブタンジオンオキシム、シクロヘキサンオキシム、ジフェニルグリオキシム、ベンズアルデヒドオキシムなどが好ましいものとして挙げられ、特に好ましいのは、ブタノール、ベンジルアルコール、2-ブタノンオキシム、アセトオキシム、フェノールなどである。しかし、ブロック剤がこれら具体的に例示されたものに限定されるわけではない。

このようなブロック剤によりブロックされたビスイソシアネート化合物は、それぞれ特定の温度において脱ブロック剤反応が起き、反応性の高いイソシアネート基を生成し、架橋が進む。なお、ブロック剤によるイソシアネート基のブロック化および脱ブロック化のメカニズム、ブロック剤、ビスイソシアネート系架橋材については、例えば、山下晋三編「架橋材ハンドブック」大成社発行（1990年）第232～242頁などに記載されている。本発明において用いられるブロック剤（アルコール類、フェノール類、オキシム化合物）あるいはビスイソシアネート

化合物としては、これら公知のものが何れも使用できる。

また、一般式（II）で表される繰り返し単位を有する重合体は、イソシアネート基含有ポリマーをブロック剤であるアルコール類、フェノール類、あるいはオキシム化合物と反応させることにより製造することができる。イソシアネート基含有ポリマーは、单一重合体でも他の繰り返し単位を有する共重合体でもよい。また、一般式（II）で表される繰り返し単位を有する重合体は、イソシアネート基含有モノマーをブロック剤で予めブロックしてから重合する、あるいは必要に応じ他のモノマーと共に重合することにより製造することができる。

共重合体を形成するために利用することのできる他のモノマーは、基本的にはブロックイソシアネート基の架橋性に影響を与えないものであれば、従来公知のいずれのビニルモノマーをも用い得る。好ましいモノマーとしては、例えばアクリル酸；メタクリル酸；メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル；スチレン；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル等が挙げられる。これら他のモノマーの中では、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが特に好ましいものである。共重合体中のブロックイソシアネート基の含有量は、架橋に必要な量以上であればよく、また、他のモノマーは、塗布性、安定性、溶解性などの要求に応じて、その種類および量を選択すればよい。

更に、本発明において用いられる一般式（II）で表される繰り返し単位を有する重合体の平均分子量は、一般には1,000～500,000、好ましくは1,000～100,000である。

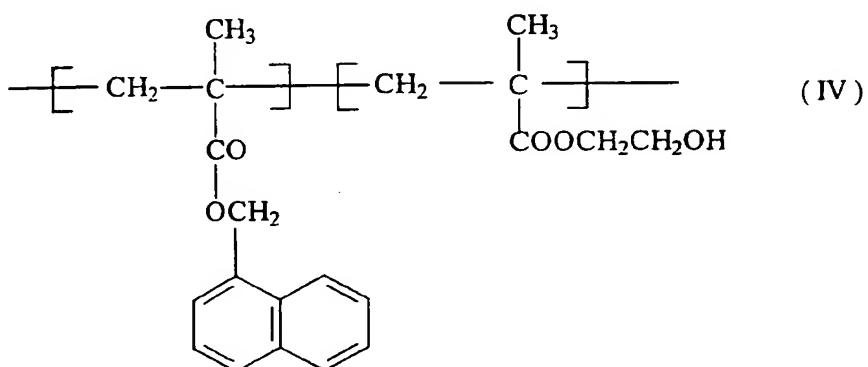
また、一般式（II）で表される繰り返し単位を有する重合体を形成するためには用いることができるブロック剤としては、上記一般式（I）の化合物を形成する際に用いられるアルコール類、フェノール類、オキシム化合物の何れをも用いることができる。

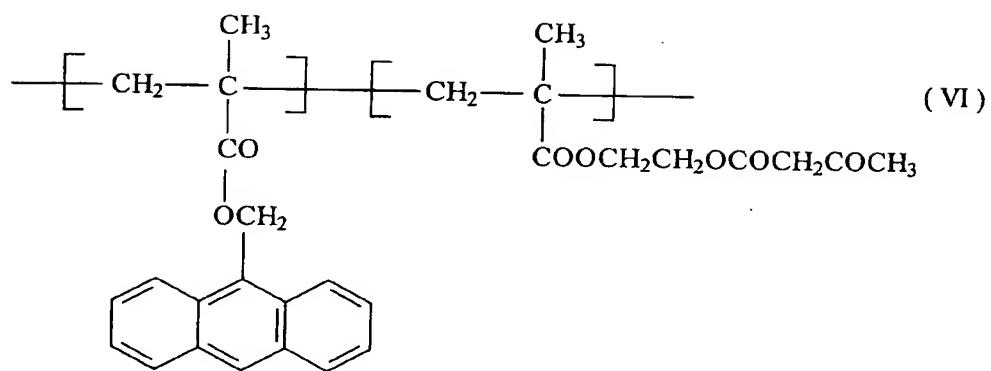
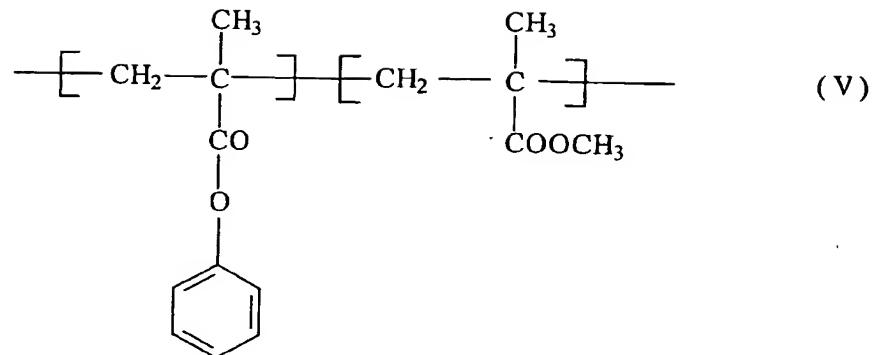
更に、一般式（III）で表される縮重合体は、イソシアネート基含有縮重合物を、上記と同様のブロック剤を用いてブロックすることにより製造することができる。この場合においては、ブロック剤としてオキシム化合物が好ましいものとして挙げられる。また、縮重合体の平均分子量は、一般には500～500,000、好ましくは1,000～10,000である。

次に、本発明の光吸収膜組成物において用いられる光吸収性材料は、フォトトレジストを露光する際に用いられる波長を吸収するものであれば何れのものも用いることができる。これら光吸収性材料としては、例えば、従来反射防止膜を形成する際の光吸収性材料として知られた色素単体、側鎖に光吸収基を有するポリマー、主鎖に光吸収性基を有するポリマーなどを好ましく用いることができる。これら光吸収性材料については、具体的には、例えば米国特許第2,751,373号明細書、米国特許第2,811,509号明細書、米国特許第3,854,946号明細書、米国特許第4,609,614号明細書、米国特許第4,910,122号明細書、米国特許第5,057,399号明細書、米国特許第5,110,697号明細書、米国特許第5,234,990号明細書、特公平6-12452号公報、特公平6-64338号公報、ヨーロッパ特許第542008号明細書、米国特許第5,554,485号明細書、特開平6-75378号公報、特開平6-118656号公報、特開平6-313968号公報、特開平7-82221号公報、WO 97/07145号公報、特開平10-48834号公報、WO 98

／12238号公報、特願平9-146800号明細書、PCT／JP98／02234号明細書、特願平10-66626号明細書に記載されているものが挙げられる。

光吸収性材料としては、反射防止膜として使用される露光波長において、十分な吸収を持ったポリマーおよびその組成物でよく、好ましいものとしては、例えば、側鎖にベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等芳香族環基を有するようなビニルモノマーと（メタ）アクリル酸系エステルとの共重合体が挙げられる。具体的な例としては、例えば以下の式（IV）～（VI）で示されるような共重合体（式中では、共重合成分のみが表示されている。）が挙げられる。共重合体は、式（IV）や式（VI）の共重合体のように、反応性官能基を持った（メタ）アクリル酸系エステルモノマーとの共重合体でもよいし、式（V）のように、安定なエステル基を持った（メタ）アクリル酸系エステルモノマーとの共重合体でも良い。前者の場合は当該反応性官能基と前述のブロックイソシアネート基を有する架橋剤が反応して架橋構造を作り、後者の場合は光吸収性材料とは反応しなくても架橋剤化合物相互の反応で自己架橋して強固な被膜が形成される。





しかし、上記したように、本発明の光吸収膜形成組成物で用いられる光吸収性材料が、これら具体的に開示したものに限定されるわけではない。

本発明の光吸収膜形成組成物で用いられる光吸収性材料およびイソシアネート含有化合物が、被膜形成性を有しないものである場合、あるいは光吸収性材料が被膜形成性を有するものであっても、更に光吸収膜形成組成物の被膜形成性を改善するために、適当な被膜形成性樹脂を添加含有せしめることができる。このような樹脂としては、従来レジスト用のベースポリマーとして使用されている、ノボラック樹脂、ヒドロキシスチレン含有ポリマー、ポリイミドのような主鎖型ポリマーが挙げら

れる。この場合、ポリマー自体は、イソシアネート基と反応する置換基を持たなくてもよい。この場合には、膜の不溶化は、ブロックイソシアネート化合物相互の架橋、あるいはブロックイソシアネート化合物と光吸收性材料の架橋による。更に、イソシアネート基と反応する置換基、  
5 たとえば、ヒドロキシ基などをもつ低分子化合物または、高分子化合物を添加することにより架橋密度を調整することも可能である。このような化合物としては、ポリヒドロキシスチレン、ノボラック、ヒドロキシエチルメタアクリレート、二官能性アルコールまたはカルボキシル基を含有するオリゴマーまたはポリマーなどがあげられる。  
10 本発明の光吸收膜形成組成物においては、組成物中の各成分を溶解あるいは分散させる溶剤が用いられる。用いる溶剤は、組成物中の各成分を溶解あるいは分散させるものであればどのようなものでもよい。使用される溶剤の例を挙げると、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、シクロヘキサン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、乳酸エチル（以下、「EL」という。）、メトキシプロパノール（以下、「PGME」という。）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、「PGMEA」という。）、またはこれらの混合物があるが、使用される溶剤がこれらに限定されるものでない。上記溶剤中特に好ましい溶剤は、 $\gamma$ -ブチロラクトン、シクロヘキサン、EL、PGME、PGMEAおよびPGMEとPGMEAの混合物である。  
15 20

また、光吸收膜形成組成物には、熱または光酸発生剤、脂肪族スルホン酸または芳香族スルホン酸、およびそれらの例えはアミン類との塩を添加することができる。これらの熱または光酸発生剤は、一般にコーティング物、フォトレジストなどに使用されるものである。そして、スルホン酸としては、メタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、フッ素含有

アルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、ナフタレンスルホン酸が挙げられ、また、塩を形成するアミン類としては、トリエチルアミン、アミノエタノール、ジアミノエタノール、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミンなどを用いることができる。

5

また、架橋をより強固にするために、一般に使用される架橋剤、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミンに代表されるメラミン誘導体、エチレン尿素を含むエチレン尿素誘導体、またはエポキシ基含有物などを添加することができる。更に、基板への接着性および塗布性などを調整する10ために、界面活性剤やシラン系のレベリング剤など、従来反射防止膜等の光吸收性膜を形成する際に使用される既知の添加剤を添加することができる。

10

なお、光吸收膜形成組成物の各成分について個々に説明したが、本発明の光吸收膜形成組成物は、ブロックイソシアネート基を含有する化合物を含まない従来公知の反射防止膜形成組成物（架橋剤を含まないものおよび架橋剤をすでに含むもの）に、本発明のブロックイソシアネート基を含有する化合物を添加含有せしめることによって得たものでよいことは勿論であり、これにより従来公知の反射防止膜の特性を改善することができる。

15

20

本発明の光吸收膜形成組成物は、スピンドルコート、ロールコート、浸漬コート、流延コート法等従来より公知の方法により、乾燥膜厚が例えば300～5000Åとなるように基板上に塗布され、ホットプレートあるいはオーブン上でベーキングされて、溶剤の蒸発および架橋が行われ、この膜の上に塗布形成される膜組成物の溶剤に対し不溶化される。ベーキング温度は、一般には70～260℃程度である。

25

本発明の光吸收膜形成組成物により形成された反射防止膜などの光吸

吸膜上には、通常フォトレジスト組成物が塗布されて、フォトレジスト層が形成される。本発明の光吸膜上に適用されるフォトレジストとしては、従来公知のポジ型、ネガ型フォトレジストのいずれでもよい。使用できるフォトレジストの代表的な例を挙げると、ノボラック樹脂とキ5 ノンジアジド系感光剤からなるポジ型レジスト、化学増幅ポジ型あるいはネガ型レジスト、感光性の二重結合を有するあるいはアジドタイプのネガ型レジストなどである。しかし、本発明で光吸膜上に適用されるフォトレジストがこれら例示されたものに限定されるわけではないし、更には光吸膜上に形成される膜がレジスト膜に限られないことも勿論10のことである。

本発明の光吸膜形成組成物は、集積回路製造時のボトム反射防止膜の形成に特に有用なものであるが、反射防止膜以外にもレジストと基板との相互作用を防ぐための隔離膜として使用することもできる。更に、段差付き基板の場合、反射防止膜を塗布することにより段差を埋め込む15 ことができるため、平坦化膜としての機能も付与することができ、結果として、反射防止膜が塗布された段差基板上ではレジストの塗布均一性がよくなり、パターン寸法のばらつきを抑えることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

20 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、これら実施例は単に本発明を説明するために例示したものであり、本発明が以下の実施例に記載されたものに限定されるわけではない。

#### 実施例 1 ブロックイソシアネート基含有ポリマー 1 の合成

25 室温で、2-ブタノンオキシム38.3 g (0.44モル) をテトラヒドロフラン550 g に混ぜて、均一溶液を作成した。この溶液に、

2-イソシアネートエチルメタクリレート 6.2 g (0.4 モル) を攪拌下滴下し、室温で 3 時間攪拌を続けたのち、メチルメタクリレート 4.0 g (0.4 モル) のテトラヒドロフラン 100 g 溶液、およびアゾイソブチロニトリル (AIBN、開始剤) 4.6 g を加えた。この溶液を窒素気流下で 20 分間攪拌した後、65 °C で 7 時間重合させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサンに沈殿し、生成された白い粉末状物をろ過し、更にヘキサンで洗浄し、真空乾燥することによって、2-ブタノンオキシムでブロックされたイソシアネート含有ポリマー 110 g を得た。流動相をテトラヒドロフラン、ポリスチレンを標準物質として用いた GPC 分析の結果、得られたポリマーの重量平均分子量  $M_w$  は 35,000、数平均分子量  $M_n$  は 13,400、分散度  $M_w/M_n$  は、2.61 であった。

#### 実施例 2 ブロックイソシアネート基含有ポリマー 2 の合成

室温で、2-ブタノンオキシム 38.3 g (0.44 モル) をテトラヒドロフラン 550 g に混ぜて、均一溶液を作成した。この溶液に、2-イソシアネートエチルメタクリレート 6.2 g (0.4 モル) を攪拌下滴下し、室温で 3 時間攪拌を続けたのち、ベンジルメタクリレート 70.4 g (0.4 モル) のテトラヒドロフラン 150 g 溶液および AIBN 4.6 g を加えた。この溶液を、窒素気流下で 20 分間攪拌した後、65 °C で 8 時間重合させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサンに沈殿し、生成された白い粉末状物をろ過し、更にヘキサンで洗浄し、真空乾燥することによって、2-ブタノンオキシムでブロックされたイソシアネート含有ポリマー 120 g を得た。流動相をテトラヒドロフラン、ポリスチレンを標準物質として用いた GPC 分析の結果、得られたポリマーの重量平均分子量  $M_w$  は 32,000、数平均分子

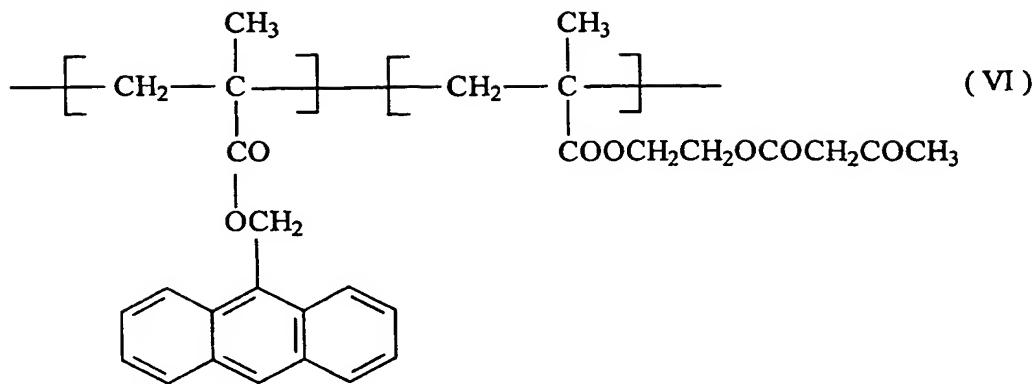
量 $M_n$ は12,800、分散度 $M_w/M_n$ は、2.5であった。

### 実施例3 ブロックイソシアネート含有ポリマー3の合成

室温で、2-ブタノンオキシム55.5gをプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)145gに溶解して得た溶液に、アルドリッヂ社から市販されているフェニルジイソシアネートとホルムアルデヒドの縮重合樹脂50gを加え、10時間以上攪拌して、イソシアネート基がブロックされたポリマーの溶液を得た。この反応溶液に、PGMEAを液中の前記縮重合樹脂の濃度が10重量%となるように加え、この液を以下の反射防止膜組成物調整液として用いた。

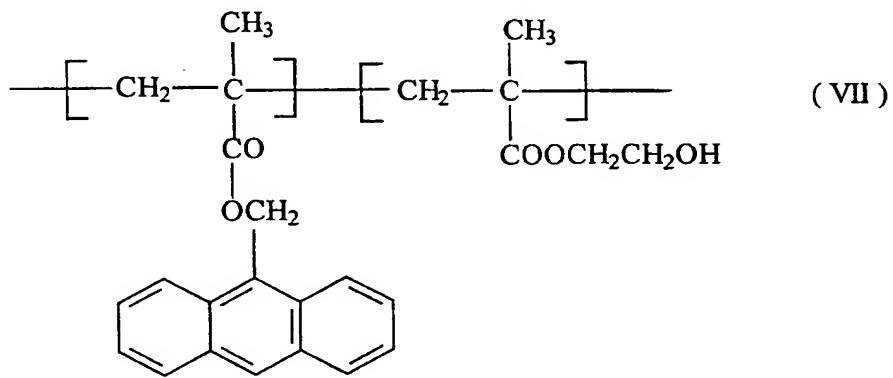
### 実施例4 反射防止膜組成物1の調整

まず、下記式(VI)で示される共重合体(式中では、共重合成分のみが表示されている。)10gをPGMEA300gに溶解し、この液に、上記実施例1で合成されたポリマーの10重量%PGMEA溶液20gを加え、室温で3時間攪拌した後、反応溶液を1ミクロン、0.5ミクロン、0.2ミクロン、0.1ミクロン、0.05ミクロンの順にミリポア社製のフィルターで加圧ろ過し、このろ過溶液を以下のレジストの評価およびその他の実験に使用した。



## 実施例 5 反射防止膜組成物 2 の調整

下記式 (VII) で示される共重合体 (式中では、共重合成分のみが表示されている。) 10 g を PGMEA 300 g に溶解し、この液に上記実施例 1 で合成されたポリマーの 1.0 重量% PGMEA 溶液 20 g を加え、室温で 3 時間攪拌した後、反応溶液を、1 ミクロン、0.5 ミクロン、0.2 ミクロン、0.1 ミクロン、0.05 ミクロンの順にミリポア社製のフィルターで加圧ろ過し、このろ過溶液を以下のレジストの評価およびその他の実験に使用した。



## 実施例 6 反射防止膜組成物 3 の調整

上記式 (VII) で示される共重合体 10 g を PGMEA 300 g に溶解

し、この液に実施例 2 で合成されたポリマーの 10 重量% PGMEA 溶液 20 g を加え、室温で 1 時間攪拌した後、ヘキサメトキシメチルメラミン 1 g および p-ドデシルベンゼンスルホン酸とジメチルアミノエタノールの塩 0.1 g を加え 3 時間攪拌した後、反応溶液を 1 ミクロン、  
5 0.5 ミクロン、0.2 ミクロン、0.1 ミクロン、0.05 ミクロンの順にミリポア社製のフィルターで加圧ろ過し、このろ過溶液を以下のレジストの評価およびその他の実験に使用した。

#### 実施例 7 反射防止膜組成物 4 の調整

10 クラリアント社製の遠紫外 (DUV) 用反射防止膜 AZ<sup>®</sup>KrF-2 液に、上記実施例 1 のポリマーの 10 重量% シクロヘキサン溶液 20 g (AZ<sup>®</sup>KrF-2 の固形分に対して 20 重量%) を加え、室温で 3 時間攪拌した後、反応溶液を 1 ミクロン、0.5 ミクロン、0.2 ミクロン、0.1 ミクロン、0.05 ミクロンの順にミリポア社製のフィルターで加圧ろ過し、このろ過溶液を以下のレジストの評価およびその他の実験に使用した。

#### 実施例 8 反射防止膜組成物 5 の調整

実施例 4 に示されるアントラセン側鎖を有する共重合体 10 g を PGMEA 300 g に溶解し、この液に上記実施例 3 の 10 重量% 溶液 20 g を加え、室温で 3 時間攪拌した後、溶液を 1 ミクロン、0.5 ミクロン、0.2 ミクロン、0.1 ミクロン、0.05 ミクロンの順にミリポア社製のフィルターで加圧ろ過し、このろ過溶液を以下のレジストの評価およびその他の実験に使用した。

上記組成物 1 をシリコンウェハー上にコートし、ホットプレートでベークしたした後、ベーク後の膜上にレジスト溶媒であるプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) および現像液テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) の 2.38 重量% 溶液をそれぞれ滴下し、60 秒後に膜上の液を拭きとり、膜減りを確認した。結果を下表に示す。

試験結果から、本発明のブロックイソシアネート基を持つ架橋性ポリマーを用いる場合、ベークなしまたは、低温ベークでは、膜自体が PGMEA のような溶剤に完全に溶け、このためレジスト溶剤でシリコンウェハーのエッジリンスおよびバックリンスが可能であることが、また適切な温度以上でベークすることにより膜減りはなくなり、次のレジスト塗布時の膜の溶解がないことがわかる。また、現像する時に、反射防止膜自体は変化しないこともわかる。更に、比較的高温 (120°C 以上) でのベークでないと膜が硬化しないため、安定な膜組成物が得られることもわかる。

表 反射防止膜の溶出実験

| ベーク条件      | PGMEA による膜減り | TMAH による膜減り |
|------------|--------------|-------------|
| 120°C 60 秒 | 100%         | なし          |
| 140°C 60 秒 | 82%          | なし          |
| 160°C 60 秒 | 51%          | なし          |
| 180°C 60 秒 | なし           | なし          |
| 200°C 60 秒 | なし           | なし          |

#### 実施例 10 レジストパターン実験

上記実施例 4 ~ 8 の本発明の反射防止膜溶液を、各々シリコンウェハ  
ー上に、220°C で 60 秒間ベーク後 60 ナノメートルとなるようにコ

ートし、その後、クラリアント社のD U V用レジストAZ®DX 203 4 Pを、90°Cで60秒ブリベーカ後0.75ミクロンとなるようにコートし、ニコン社製のD U VステッパーEX 10 Bを用いて露光してから、105°C、90秒ベーカした後に、2.38%TMAH溶液で現像した。得られたレジストパターンをSEM（走査型電子顕微鏡）観察した結果、いずれも基板からの反射による定在波、レジスト膜との相溶層がなく、良好なレジストパターンが得られた。

#### 発明の効果

10 以上述べたように、本発明の光吸収膜形成組成物を用いることにより、レジスト膜とのインターミキシングがなく、また露光によりレジスト層中に形成された酸の拡散浸透がなく、フッティング、スカムのないレジスト画像を形成することのできる、高性能で、使用しやすい、反射防止膜などの光吸収膜を形成することができる。

15

#### 産業上の利用可能性

上記詳述したように、本発明の光吸収膜形成組成物は、集積回路素子を製造する際に、基板上に設けられる反射防止膜形成材料として有用である。

## 請 求 の 範 囲

1. 光吸收性材料および2以上の中ブロックイソシアネート基を有する化合物を含有することを特徴とする光吸收膜形成組成物。

5 2. ブロックイソシアネート基を有する化合物が、下記一般式 (I) で表される、ビスイソシアネート基がアルコール類、フェノール類またはオキシム化合物でブロックされた化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光吸收膜形成組成物。

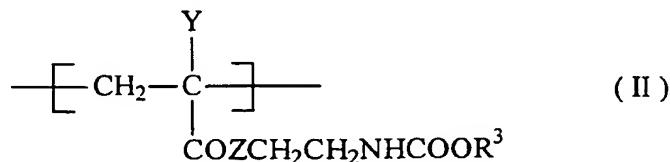


10

(式中、Xは、炭素数1～30の直鎖または分岐アルキレン基、炭素数3～30の二価の脂環族炭化水素基または炭素数4～30の二価の芳香族環基を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数4～30の芳香族環基またはイミノ基を有する炭素数3～20の有機基を表す。)

15 3. ブロックイソシアネート基を有する化合物が、下記一般式 (II) で表される、アルコール類、フェノール類またはオキシム化合物でブロックされたイソシアネート基を側鎖に有する繰り返し単位を含む重合体であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光吸收膜形成組成物。

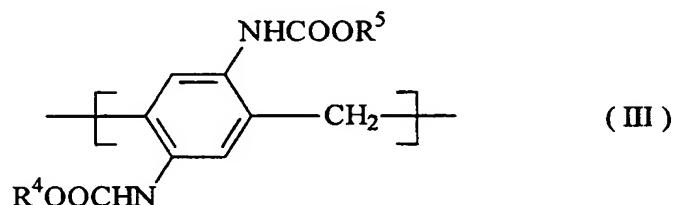
20



(式中、Yは、水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはハロゲン原

子を表し、Zは、酸素原子またはNHを表し、R<sup>3</sup>は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数4～30の芳香族環基またはイミノ基を有する炭素数3～20の有機基を表す。)

4. ブロックイソシアネート基を有する化合物が、下記一般式(III)で表される、イソシアネート基がアルコール類、フェノール類またはオキシム化合物でブロックされたフェニルイソシアネートとホルムアルデヒドとの縮重合体であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光吸收膜形成組成物。



10 (式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基、炭素数4～30の芳香族環基またはイミノ基を有する炭素数3～20の有機基を表す。)

5. 光吸收性材料が、露光波長の放射線を少なくとも吸収する吸光性基をポリマーの側鎖または主鎖に有する光吸收性ポリマー、または露光波長の放射線を少なくとも吸収する色素単体であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の光吸收膜形成組成物。

15 6. 請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の光吸收膜形成組成物において、該組成物に更に熱または光酸発生剤、脂肪族スルホン酸またはその塩、芳香族スルホン酸またはその塩、およびメラミン誘導体またはエチレン尿素誘導体のような架橋剤の少なくとも一種が含まれることを特徴とする光吸收膜形成組成物。

20 7. 請求の範囲第1項記載の光吸收膜形成組成物において、光吸收膜が

反射防止膜であることを特徴とする光吸收膜形成組成物。

8. 請求の範囲第1項記載の光吸收膜形成組成物を用いて形成された反射防止膜。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP99/03332

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>6</sup> C08G18/80, C09D175/04, G02B1/10, G03F7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> C08G18/80, C09D175/04, G02B1/10, G03F7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | JP, 3-50549, A (CIBA-Geigy AG.),<br>5 March, 1991 (05. 03. 91),<br>Claims ; page 4, lower right column, line 16 to<br>page 5, upper right column, line 1 ; page 5, lower<br>left column, line 19 to page 6, upper left column,<br>line 5<br>& EP, 402894, A1 & US, 5153101, A<br>& US, 5286611, A | 1, 2, 5               |
| A         | JP, 3-42893, A (CIBA-Geigy AG.),<br>25 February, 1991 (25. 02. 91),<br>Claims & EP, 402315, A2 & US, 5073233, A   | 1-8                   |
| A         | JP, 9-78031, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>25 March, 1997 (25. 03. 97),<br>Claims (Family: none)   | 1-8                   |
| A         | JP, 6-118656, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.),<br>28 April, 1994 (28. 04. 94),<br>Claims & US, 5525457, A  | 1-8                   |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  |  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  | "&" document member of the same patent family  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

|  |  |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search<br>22 September, 1999 (22. 09. 99) | Date of mailing of the international search report<br>5 October, 1999 (05. 10. 99) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office                               | Authorized officer   |
| Facsimile No.  | Telephone No.  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

C08G18/80, C09D175/04, G02B1/10, G03F7/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

C08G18/80, C09D175/04, G02B1/10, G03F7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X               | J P, 3-50549, A (チバーガイギー アクチエンゲゼルシ<br>アフト)<br>5. 3月. 1991 (05. 03. 91)<br>特許請求の範囲、第4頁右下欄第16行—第5頁右上欄第1行、第<br>5頁左下欄第19行—第6頁左上欄第5行<br>& E P, 402894, A1&US, 5153101, A&US,<br>5286611, A | 1, 2, 5          |
| A               | J P, 3-42893, A (チバーガイギー アクチエンゲゼルシ<br>アフト)<br>25. 2月. 1991 (25. 02. 91)<br>特許請求の範囲  | 1-8              |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 09. 99

国際調査報告の発送日

05.10.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
佐藤 健史

4 J 8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/03332

| C (続き) 関連すると認められる文献 |  |                  |
|---------------------|--|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                   | &E P, 402315, A2&US, 5073233, A<br><br>J P, 9-78031, A (信越化学工業株式会社)<br>25. 3月. 1997 (25. 03. 97)<br>特許請求の範囲<br>(ファミリー無し) | 1-8              |
| A                   | J P, 6-118656, A (日本合成ゴム株式会社)<br>28. 4月. 1994 (28. 04. 94)<br>特許請求の範囲<br>&US, 5525457, A                                 | 1-8              |